

Shaped body having good long-term thermal stability and containing fluorohydrocarbon polymers

Patent Number: US4505982

Publication date: 1985-03-19

Inventor(s): HOHEISEL KLAUS (DE)

Applicant(s): HOECHST AG (DE)

Requested Patent: EP0053778, B1

Application Number: US19810327573 19811204

Priority Number (s): DE19803045844 19801205

IPC Classification: B32B27/00; D02G3/00

EC Classification: C08L27/12

Equivalents: AR225563, BR8107903, DE3045844, FI74717B, FI74717C, FI813880, JP1771022C, JP4048820B, JP57121045

Abstract

Disclosed is a shaped body exhibiting good long-term thermal stability, comprising at least one fluorohydrocarbon polymer which can be processed by melting, and at least one heat-resistant thermoplastic polymer, wherein at least the fluorohydrocarbon polymer forms a phase which is coherent or at least largely coherent. The weight ratio of the fluorohydrocarbon polymer to the thermoplastic polymer preferably varies between about 80:20 and about 20:80. The shaped body is preferably a film used as a layer of insulation.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 053 778

A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 81109993.6

⑮ Int. Cl.³: C 08 L 27/12

⑭ Anmeldetag: 28.11.81

⑩ Priorität: 05.12.80 DE 3045844

⑯ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

⑪ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.06.82 Patentblatt 82/24

⑰ Erfinder: Hoheisel, Klaus, Dr.
Lohmühlweg 13
D-6200 Wiesbaden(DE)

⑫ Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI NL SE

⑲ Dauervärmebeständiger, Fluorkohlenwasserstoffpolymere enthaltender Formkörper.

⑳ Dauervärmebeständiger, Fluorkohlenwasserstoffpolymere enthaltender Formkörper, der aus wenigstens einem über die Schmelze verarbeitbaren Fluorkohlenwasserstoffpolymeren und wenigstens einem wärmestabilen thermoplastischen Polymeren aufgebaut ist, wobei wenigstens das Fluorkohlenwasserstoffpolymere eine zusammenhängende oder zumindest weitgehend zusammenhängende Phase bildet.

EP 0 053 778 A1

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 80/K 082

25. November 1981
WLJ-Dr.Kn-df

Dauerwärmeständiger, Fluorkohlenwasserstoffpolymere
enthaltender Formkörper

5 Die vorliegende Erfindung betrifft einen Fluorkohlen-
wasserstoffpolymere enthaltenden Formkörper, vorzugs-
weise in Form einer Folie, der sowohl eine hohe Dauer-
wärmeständigkeit als auch gegenüber Formkörpern nach
dem Stand der Technik verbesserte mechanische
Eigenschaften aufweist.

10 Die bekannten Folien aus Fluorkohlenwasserstoffpoly-
meren besitzen oft Dauerwärmeständigkeit, die in
der Isolierstoffanwendung den VDE-Wärmeklassen B, F
oder höher zuzuordnen sind. Für den Einsatz als Iso-
15 lierstoff bestehen jedoch meist, z.B. in der Motor-
isolation, zusätzliche Forderungen nach speziellen
mechanischen Eigenschaften wie Durchlagerungsfestigkeit,
Falzbarkeit und Steifigkeit, die bei diesen Folien ent-
weder fehlen oder nur in einem unbefriedigenden Maße
20 vorhanden sind.

25 Es ist ganz allgemein bekannt, daß Kunststoffformkörper
in manchen mechanischen Eigenschaften verbessert werden
können, insbesondere hinsichtlich Festigkeit und Härte,
wenn man in sie fäden-, faser- oder auch plättchenför-
mige Materialien einlagert. In praktisch nichtdreidimen-
sionalen Gebilden, wie insbesondere Folien, werden aber
mit dieser Maßnahme nur geringe, ungenügende Effekte
erzielt. Außerdem sind diese Zusätze meist anorga-
30 nischer Natur. Sie bestehen z.B. aus Glas, Kohlenstoff,

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 -

Metall, Bor, Metalloxiden, Nitriden, Silicaten wie Asbest oder Glimmer. Ein solcher Zusatz ist nachteilig, da die Pigmente bei den während der Verarbeitung auftretenden hohen Temperaturen gegenüber fluorhaltigen Polymeren

5 chemisch reaktionsfähig sind, so daß es zum Abbau der Polymeren kommt. Die Reaktionen können außerdem von heftigen Wärme- und Gasfreisetzungreaktionen begleitet sein und stellen deshalb in der technischen Praxis ein erhebliches Gefahrenmoment dar. Im übrigen sind bei

10 solchen Zusätzen regelmäßig Zähigkeitsverluste, z.B. eine reduzierte Weiterreißfestigkeit der aus den Fluorkohlenwasserstoffpolymeren gebildeten Formkörpern, insbesondere Folien, zu verzeichnen.

15 Ein bekanntes Mittel der Verbesserung mechanischer Eigenschaften, insbesondere bei Folien, ist die Kombination mit anderen mechanisch besseren Schichten, sei es mit anderen Folien, Geweben, Gewirken, Vliesen, Überzügen oder anderen Schichten in Coextrudaten.

20 Nachteilig sind hierbei allerdings der beträchtlich höhere technische Fertigungsaufwand sowie die höheren Kosten. Auch stehen hierfür nur relativ wenige, meist recht teure, Materialien wie z.B. die aromatischen Polyimide, zur Verfügung, wenn die Schichtmaterialien

25 auch eine gute Dauerwärmeständigkeit aufweisen sollen. Im übrigen ist es wegen der äußerst abweisenden Eigenschaften der Fluorkohlenwasserstoffpolymeren schwierig, feste und dauerhafte Verbundhaftungen zu den obengenannten Schichten zu erreichen, was sich in der

30 Praxis in einer störenden Delaminierungsempfindlichkeit der Verbunde äußert.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

Es stellte sich somit die Aufgabe, Fluorkohlenwasserstoffpolymere enthaltende Formkörper, insbesondere Folien, zu schaffen, die sowohl hohe Dauerwärmestabilität als auch gute mechanische Eigenschaften im Hinblick auf die Verwendung als isolierende Materialien aufweisen.

Gelöst wird die vorstehend genannte Aufgabe durch einen dauerwärmestabilen, Fluorkohlenwasserstoffpolymere 10 enthaltenden Formkörper, dessen kennzeichnendes Merkmal darin besteht, daß er aus wenigstens einem über die Schmelze verarbeitbaren Fluorkohlenwasserstoffpolymeren und wenigstens einem wärmestabilen thermoplastischen Kunststoff aufgebaut ist, wobei wenigstens das Fluorkohlenwasserstoffpolymere eine zusammenhängende oder 15 zumindest weitgehend zusammenhängende Phase bildet.

Als geeignete, über die Schmelze verarbeitbare Fluorkohlenwasserstoffpolymere kommen die bekannten fluor-substituierten Vinylpolymere in Frage, beispielsweise 20 die Homopolymeren Polyvinylidenfluorid, Polyvinylfluorid oder entsprechende Copolymeren, die sich beispielsweise von Vinylidenfluorid, Vinylfluorid, Tetrafluoräthylen, Perfluoralkylvinyläthern usw. ableiten oder Copolymeren 25 eines oder mehrere dieser fluorhaltigen Monomeren und/ oder dieser Copolymeren mit fluorfreien copolymerisierbaren Monomeren, wie z.B. Äthylen.

Die bevorzugten Fluorkohlenwasserstoffpolymeren sind 30 Polyvinylidenfluorid und die Copolymeren aus Tetra-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 4 -

fluoräthylen mit Hexafluorpropylen bzw. Äthylen, auch
in geringfügig chemisch modifizierten Einstellungen,
wobei die Tetrafluoräthylen-Äthylen-Copolymertypen als
besonders geeignet bevorzugt werden. Anteile an nicht
5 ausgeprägt thermoplastischen Fluorkohlenwasserstoff-
polymeren wie Polytetrafluoräthylen in Mengen und Ver-
teilung, die die thermoplastische Verarbeitung und
Phasenausbildung nicht beeinträchtigen, sind möglich.

10 Geeignete thermoplastische wärmestabile Polymere sind
im Prinzip in verschiedenen Polymerklassen zu finden,
z.B. bei den Polyestern, Polycarbonaten, Polyamiden,
Polyimiden, Polysulfonen, Polyäthersulfonen, Polyke-
tonen, Polyätherketonen oder Polyäthern, wobei völlige
15 Inertheit, d.h., die Gebrauchseigenschaften nicht min-
dernde Polymereigenschaften, wie z.B. höhere Wasser-
aufnahmewerte, vorausgesetzt sind. Bevorzugte thermo-
plastische Polymere sind die linearen, gesättigten Poly-
ester aromatischer Dicarbonsäuren, beispielsweise
20 Polybutylenterephthalat und insbesondere Polyäthylen-
terephthalat sowie die Polycarbonate aromatischer Di-
hydroxyverbindungen, insbesondere des Bisphenols A.

25 Die Gewichtsverhältnisse, in denen die Fluorkohlen-
wasserstoffpolymere und die thermoplastischen Polymere
zueinander stehen, liegen zwischen 80 : 20 bis 20 : 80,
wobei Verhältnisse von etwa 70 : 30 bis 50 : 50 bevorzugt
werden.

30 Die Herstellung der Mischungen zur weiteren Verarbei-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 5 -

tung zu dem Formkörper erfolgt nach den üblichen Methoden über die Schmelze in einem gesonderten Prozeßschritt oder direkt über den Extruder, mit dem die Formkörperherstellung, insbesondere die Folienproduktion,
5 vorgenommen wird.

Erfindungswesentlich ist, daß die Herstellung des Formkörpers derart durchgeführt wird, daß zumindest das Fluorkohlenwasserstoffpolymere eine zusammenhängende
10 oder im wesentlichen zusammenhängende Phase bildet, was beispielsweise über die Viskositätswahl der Komponenten erreicht werden kann.

Die bevorzugte Art des Formkörpers ist die Folienform,
15 wobei die Folien sowohl als Flach- als auch als Schlauchfolien hergestellt werden können. Auch eine Mono- oder Biaxialstreckung der Folien ist durchführbar, gegebenenfalls in Kombination mit einer Thermo-
fixierung; normalerweise werden aber auch ohne irgend-
20 welche Streckprozesse brauchbare Folieneigenschaften erzielt.

Für ein Verkleben, Laminieren, Bedrucken, Beschichten, Metallisieren usw. des Formkörpers, insbesondere der
25 Folie, können die üblichen Vorbehandlungen, wie Coronabehandlung, Beflammen, Oxidations-, Ätz-, Löse- oder Quellmittelbehandlung durchgeführt werden. Im allgemeinen ist jedoch festzustellen, daß die erfindungsgemäßen Produkte gegenüber Klebern, Druckfarben und
30 anderen Stoffen schon im unbehandelten Zustand deutlich

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 6 -

bessere Hafteigenschaften besitzen als die aus den zugrundeliegenden reinen Fluorkohlenwasserstoffpolymeren hergestellten Formkörper.

5 Additive, wie z.B. Schlupf-, Gleit-, Antiblockmittel, Stabilisatoren, Licht- oder UV-Schutzmittel, Vernetzungsmittel, Weichmacher, Füllstoffe, pulverförmig in Form von Fasern, Plättchen, Mikrokugeln oder unregelmäßigen Körnern, Mattierungsmittel, Farbmittel, Flamm-
10 schutzmittel, Antistatika, die elektrische Leitfähigkeit verbessernde Mittel, Verstärkungsmittel usw. können im Bedarfsfalle den Mischungen beigemengt werden.

15 Mit den erfindungsgemäßen Formkörpern lässt sich die gestellte Aufgabe überraschenderweise sehr vorteilhaft lösen. Auch auf anderen Anwendungssektoren sind die Flächengebilde mit Vorteilen einsetzbar; z.B. in der Herstellung von Kabeln, Flachkabeln, als Basismaterial in gedruckten Schaltungen usw. Bei Eluieren des thermoplastischen Polymeren sind poröse Produkte erhältlich, die beispielsweise für Trennungen geeignet sind, wo es auf gute Wärmebeständigkeit und/oder chemische Inertheit ankommt. Es ist jedoch auch möglich, durch Schmelzspinnen der Komponentenmischung Fäden oder Fasern herzustellen,
20 die dann zu Gewirken, Geweben oder Vliesen verarbeitet werden und dem angestrebten Verwendungszweck in der dauerwärmeständigen Isolation zugeführt werden.

Beispiel 1

30 Mit Hilfe eines herkömmlichen Mischers wird ein Copoly-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 7 -

meres aus Tetrafluoräthylen und Äthylen, das unter der Bezeichnung Hostaflon® ET von der HOECHST AKTIEN-GESELLSCHAFT erhältlich ist (mit einem molaren Monomerenverhältnis von etwa 1:1 und einer geringen chemischen Modifizierung, MFI 11/300 35 g/ 10 min) und Polyäthylenterephthalat (IV-Wert 0,67, gemessen in einer Phenol-Tetrachloräthan-(3:2)-mischung bei 25°C) in Form von Granulaten im Gewichtsverhältnis von 8:2 miteinander vermischt. Nach Trocknung unter üblichen Bedingungen

5 erfolgte mit Hilfe eines 45er Technikumsextruders, Breitschlitzdüse und einer Kühlwalze bei Temperaturen der Heizzonen des Extruders zwischen 290 und 310°C und einem Ausstoß von etwa 15 kg/Stunde die Extrusion zu einer 250/ μ m dicken Flachfolie.

10 15 Die Folie hatte eine zweiphasige Struktur mit einer zusammenhängenden Fluorkohlenwasserstoffpolymerphase. Im Gegensatz zu einer entsprechend herstellten Folie ohne Polyesterzusatz war die Folie falzbar, gut gängig

20 25 und ausformbar auf einem Deckschieberformautomaten (Typ Statomat) und wies eine 75°C bis 130°C über der Vergleichsfolie liegende (durch eine Formbeständigkeitsprüfung unter Druck und thermischer Belastung nach VDE 0345 § 26 ermittelt) Durchlagerungsfestigkeit auf.

30 Bezuglich Dauerwärmestabilität, bestimmt nach VDE 0304 Teil 2 unter Benutzung der Kriterien Reißkraft und Reißdehnung, waren trotz des relativ großen Anteiles und der geringeren Wärmestabilität des Zusatzes praktisch keine Minderungen gegenüber einer Folie aus dem reinen Fluorkohlenwasserstoffpolymeren festzustellen. Die

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

Weiterreißfestigkeit der Folie war ausgezeichnet, der E-Modul war von etwa 100 auf 1200 N/mm² angehoben. Auch in den Elektroeigenschaften waren keine Mängel gegenüber der Vergleichsfolie festzustellen. Verklebbarkeit mit handelsüblichen Klebern, die nicht der Reihe der Spezialprodukte für Fluorkohlenwasserstoffpolymere angehören, war gegeben.

5

Beispiel 2

10 Das Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß das Gewichtsverhältnis der Mischung 6:4 betrug und ein Polyäthylenterephthalat mit höherem Molekulargewicht (IV-Wert 0,91) verwendet wurde. Die Folie besaß eine zusammenhängende Fluorkohlenwasserstoffpolymerphase und

15 hatte die hohe Dauerwärmeständigkeit der Fluorpolymerfolie bei gleichzeitig mindestens ebenso guten mechanischen Eigenschaften, wie sie bei der Folie des Beispiels 1 gefunden wurden.

20 Beispiel 3

Ähnlich gute Eigenschaften wie in Beispiel 2 hatte die Folie, die gemäß Beispiel 1 hergestellt wurde mit den Änderungen, daß das Gewichtsverhältnis der Mischung bei 1:1 lag, das Fluorkohlenwasserstoffpolymere eine Schmelzviskosität (MFI 11/300) von 400 g/10 min und das Polyäthylenterephthalat eine Grenzviskosität (IV-Wert von 0,86) hatte; die Folie zeigte die zusammenhängende Fluorkohlenwasserstoffphase.

25

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 9 -

Beispiel 4

Eine Wiederholung des Beispiels 3 mit der Ausnahme, daß das Fluorkohlenwasserstoffpolymere einen MFI von 100 g/10 min aufwies, lieferte eine Folie mit einem zusammenhängenden Phasenaufbau des Fluorkohlenwasserstoffpolymeren und entsprechend brauchbaren anwendungstechnischen Eigenschaften wie in Beispiel 3.

Beispiel 5

10 Das Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß anstelle von Polyäthylenterephthalat ein Polycarbonat des 4,4'-Dihydroxydiphenyl-2,2-propans (Bisphenol A) mit einem mittleren Molekulargewicht von größtenteils 50 000 (Makrolon® der Bayer AG) verwendet 15 wurde. Die Fluorkohlenwasserstoffpolymerphase der Folie war durchgehend. Die interessierenden Gebrauchseigenschaften der Folie waren ausgezeichnet.

Beispiel 6

20 Das Beispiel 5 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß das Mischungsverhältnis 4:6 betrug. Der Phasenaufbau der Folie blieb unverändert, ihr Eigenschaftsprofil war hervorragend.

25 Beispiel 7

Das Beispiel 5 wurde wiederholt, wobei das Mischungsverhältnis auf 2:8 abgeändert war. Phasenstruktur und Eigenschaftsbild der Folie waren ähnlich gut wie bei Beispiel 6.

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 80/K 082

- 10 -

25. November 1980

WLJ-Dr.Kn-df

Patentansprüche

1. Dauerwärmebeständiger, Fluorkohlenwasserstoff-
polymere enthaltender Formkörper, dadurch gekennzeich-
net, daß er aus wenigstens einem über die Schmelze
verarbeitbaren Fluorkohlenwasserstoffpolymeren und
wenigstens einem wärmestabilen thermoplastischen Poly-
meren aufgebaut ist, wobei wenigstens das Fluorkohlen-
wasserstoffpolymere eine zusammenhängende oder zumin-
dest weitgehend zusammenhängende Phase bildet.

2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-
net, daß das Gewichtsverhältnis Fluorkohlenwasserstoff-
polymeres zum thermoplastischen Polymeren 80 : 20 bis
15 20 : 80, vorzugsweise 70 : 30 bis 50 : 50, beträgt.

3. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper eine Folie
20 ist.

4. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, da-
durch gekennzeichnet, daß die Fluorkohlenwasserstoff-
polymerphase aus Polyvinylidenfluorid oder Copolymeren
25 aus Tetrafluoräthylen mit Hexafluorpropylen oder Äthy-
len besteht.

5. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, da-
durch gekennzeichnet, daß das wärmestabile thermopla-
30 stische Polymere aus einem linearen, gesättigten Poly-
ester besteht.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 80/K 082

- 11 -

6. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das wärmestabile thermoplastische Polymere aus Polyäthylenterephthalat oder aus Polycarbonaten aromatischer Dihydroxyverbindungen, insbesondere des Bisphenols A besteht.

7. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß er Additive, wie z.B. Schlupf-, Gleit-, Antiblock-, Licht-, UV-Schutz-, Vernetzungs-, Mattierungs-, Farb-, Flammenschutz-, Mattierungs- und Färbemittel, Weichmacher, Füllstoffe, leitfähigkeitsverbessernde Mittel und Antistatika enthält.

15 8. Verwendung des Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in elektrischen Anwendungen.

20

25

30

Kun.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0053778

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 9993

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.?)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<p><u>FR - A - 2 243 970 (KUREHA)</u> * Anspruch 1; Seite 1, Zeilen 1-3 *</p> <p>---</p>	1, 4, 5	C 08 L 27/12
A	<p><u>FR - A - 1 328 936 (DU PONT)</u> * Zusammenfassung; Seite 1, Spalte 1, Zeilen 2-3 *</p> <p>-----</p>		RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.?)
			C 08 L 27/12 27/16 27/18 27/20
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	17-03-1982	BOLETTI	